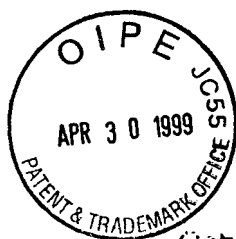




# ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

1014 WIEN, KOHLMARKT 8 - 10



Gebührenfrei  
gem. § 14, TP 1. Abs. 3  
Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen A 1053/97

Das Österreichische Patentamt bestätigt, daß

**die Firma Lenzing Aktiengesellschaft  
in A-4860 Lenzing, Werkstraße 2  
(Oberösterreich),**

am **17. Juni 1997** eine Patentanmeldung betreffend

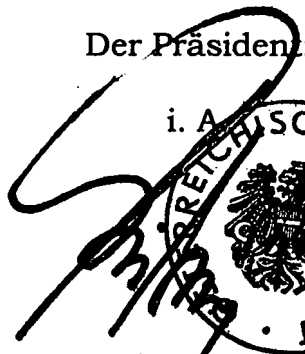
**"Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern",**

überreicht hat und daß die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung samt Zeichnungen übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 5. Juni 1998

Der Präsident:

i. A.  
  
ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Kanzlei **FÜHRLINGER**  
Fachoberinspektor



AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

A 10 53 / 97 - 1

(73)

Patentinhaber:

Lenzing Aktiengesellschaft  
A-4860 Lenzing, OÖ (AT)

(54)

Gegenstand :

Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern

(61)

Zusatz zu Patent Nr.

(67)

Umwandlung aus GM

(62)

Ausscheidung aus :

(22) (21)

Angemeldet am:

17. Juni 1997

(33) (32) (31)

Unionspriorität :

(42)

Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45)

Ausgegeben am :

(72)

Erfinder :

(60)

Abhängigkeit:

(56)

Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

## Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern der Gattung Lyocell durch Verarbeiten einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid nach dem Trocken/Naß-Spinnverfahren.

Als Alternative zum Viskoseverfahren wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren beschrieben, bei denen Cellulose ohne Bildung eines Derivats in einem organischen Lösungsmittel, einer Kombination eines organischen Lösungsmittels mit einem anorganischen Salz oder in wässrigen Salzlösungen gelöst wird. Cellulosefasern, die aus solchen Lösungen hergestellt werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardisation of man made Fibres) den Gattungsnamen Lyocell zugeteilt. Als Lyocell wird von der BISFA eine Cellulosefaser definiert, die durch ein Spinnverfahren aus einem organischen Lösungsmittel erhalten wird. Unter "organisches Lösungsmittel" wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Bis heute hat sich jedoch nur ein einziges Verfahren zur Herstellung einer Cellulosefaser der Gattung Lyocell bis zur industriellen Realisierung durchgesetzt, und zwar das Aminoxidverfahren. Bei diesem Verfahren wird als Lösungsmittel bevorzugt N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung wird für den Begriff "tertiäre Aminoxide" stellvertretend die Abkürzung "NMMO" verwendet, wobei NMMO noch zusätzlich für das heute vorzugsweise verwendete N-Methylmorpholin-N-oxid steht.

Tertiäre Aminoxide sind schon seit langem als alternative Lösungsmittel für Cellulose bekannt. Aus der US-PS 2,179,181 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Aminoxide hochwertigen Chemiesellstoff ohne Derivatisierung zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Formkörper, wie Fasern, gewonnen werden können. In den US-PSen

3,447,939, 3,447,956 und 3,508,941 werden weitere Verfahren zur Herstellung cellulosischer Lösungen beschrieben, wobei als Lösungsmittel bevorzugt cyclische Aminoxide eingesetzt werden. Bei allen diesen Verfahren wird Cellulose bei erhöhter Temperatur physikalisch gelöst.

In der EP-A - 0 356 419 der Anmelderin wird ein Verfahren beschrieben, das vorzugsweise in einem Dünnschichtbehandlungsapparat durchgeführt wird, in welchem eine Suspension des zerkleinerten Zellstoffs in einem wässrigen tertiären Aminoxid in Form einer dünnen Schicht ausgebreitet über eine Heizfläche transportiert wird, wobei die Oberfläche dieser dünnen Schicht einem Vakuum ausgesetzt wird. Beim Transport der Suspension über die Heizfläche wird Wasser abgedampft und die Cellulose kann in Lösung gebracht werden, sodaß aus dem Filmtruder eine verspinnbare Celluloselösung ausgetragen wird.

Ein Verfahren zum Verspinnen von Celluloselösungen ist z.B. aus der US-A - 4 246 221 bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird die Spinnlösung durch eine Spinndüse zu Filamenten bzw. Fäden extrudiert, die über einen Luftspalt in ein Fällbad geführt werden, in welchem die Cellulose ausgefällt wird. Im Luftspalt werden die Filamente verstreckt, wodurch der Faser günstige physikalische Eigenschaften, wie z.B. eine höhere Festigkeit, verliehen werden können. Durch das Fällen der Cellulose im Fällbad werden diese physikalischen Eigenschaften fixiert, sodaß kein weiteres Verstrecken notwendig ist. Dieses Verfahren ist als Trocken/Naß-Spinnverfahren allgemein bekannt.

Gemäß der US-A - 4 144 080 können die frisch gesponnenen Filamente im Luftspalt mit Luft gekühlt werden. Weiters wird vorgeschlagen, die Oberfläche der Filamente mit einem Fällungsmittel zu benetzen, um die Gefahr zu vermindern, daß die Filamente miteinander verkleben. Ein derartiges Benetzen hat jedoch den Nachteil, daß die Cellulose an der Filamentoberfläche gefällt wird, wodurch es schwieriger wird, durch Verstrecken die Fasereigenschaften einzustellen.

Die EP-A - 0 648 808 beschreibt ein Verfahren zur Formung einer Celluloselösung, wobei die cellulosischen Bestandteile der Lösung eine erste Komponente aus einer Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 500 bis 2000 und eine zweite Komponente aus einer Cellulose mit einem DP von weniger als 90% des DP der ersten Komponente im Bereich von 350 bis 900 enthalten. Das Gewichtsverhältnis der ersten zur zweiten Komponente soll 95:5 bis 50:50 betragen.

Die WO 93/19230 der Anmelderin verbessert das Trocken/Naß-Spinnverfahren und erhöht seine Produktivität. Dies wird durch ein bestimmtes Anblasen mit einem inerten Kühlgas bewirkt, wobei die Kühlung unmittelbar unterhalb der Spinndüse vorgesehen wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Klebrigkeit der frisch extrudierten Fäden stark herabzusetzen und somit dichteren Fadenvorhang zu spinnen, d.h. eine Spinndüse mit hoher Lochdichte, und zwar bis zu 1,4 Loch/mm<sup>2</sup>, zu verwenden, wodurch naturgemäß die Produktivität des Trocken/Naß-Spinnverfahrens in beträchtlichem Ausmaß gesteigert werden kann. Zur Kühlung der frisch extrudierten Fäden wird Luft verwendet, die eine Temperatur zwischen -6°C und +24°C aufweist.

Die WO 95/02082 der Anmelderin beschreibt ebenfalls ein Trocken/Naß-Spinnverfahren. Bei diesem Verfahren wird eine Kühlluft verwendet, die eine Temperatur zwischen 10°C und 60°C besitzt. Die Feuchtigkeit der zugeführten Kühlluft liegt pro Kilogramm zwischen 20 g H<sub>2</sub>O und 40 g H<sub>2</sub>O.

Die WO 95/01470 und die WO 95/04173 der Anmelderin beschreiben Spinnverfahren, bei welchen eine Spinndüse mit einer Lochdichte von 1,59 Loch/mm<sup>2</sup> bzw. eine Spinndüse mit insgesamt 15048 Löchern verwendet wird. Die Kühlluft weist jeweils eine Temperatur von 21°C auf.

Die WO 94/28218 schlägt ganz allgemein die Verwendung von Spinndüsen mit 500 bis 100.000 Löchern vor. Die Temperatur der Kühlluft liegt zwischen 0°C und 50°C. Der Fachmann kann dieser

Literatur entnehmen, daß die Feuchtigkeit zwischen 5,5 g H<sub>2</sub>O und 7,5 g H<sub>2</sub>O pro Kilogramm Luft beträgt. Dies schafft somit ein relativ trockenes Klima im Luftspalt.

Auch die WO 96/17118 beschäftigt sich mit dem Klima im Luftspalt, wobei festgestellt wird, daß das Klima möglichst trocken sein sollte, nämlich 0,1 g H<sub>2</sub>O bis 7 g H<sub>2</sub>O pro Kilogramm Luft, bei einer relativen Feuchtigkeit von weniger als 85%. Als Temperatur für die Kühlluft wird 6°C bis 40°C vorgeschlagen. Der Fachmann entnimmt dieser Literatur somit, das Klima beim Verspinnen möglichst trocken zu halten.

Dies ist auch der WO 96/18760 zu entnehmen, welche eine Luftspalttemperatur zwischen 10°C und 37°C und eine relative Feuchtigkeit 8,2% bis 19,3%, was 1 g H<sub>2</sub>O bis 7,5 g H<sub>2</sub>O pro Kilogramm Luft bedeutet, vorschlägt.

Die WO 96/20300 der Anmelderin beschreibt u.a. die Verwendung einer Spinn Düse mit 28392 Spinnlöchern. Die Luft im Luftspalt weist eine Temperatur von 12°C und eine Feuchtigkeit von 5 g H<sub>2</sub>O pro Kilogramm Luft auf. Auch dieser Literatur ist somit die Tendenz zu entnehmen, insbesondere bei Verwendung einer Düse mit stark erhöhter Spinnlochzahl, also beim Spinnen eines relativ dichten Fadenvorhanges, das Klima im Luftspalt eher trocken und kühl zu halten.

Die WO 96/21758 befaßt sich ebenfalls mit dem einzustellenden Klima im Luftspalt, wobei eine zweistufige Beblasung mit unterschiedlicher Kühlluft vorgeschlagen wird und im oberen Bereich des Luftspaltes mit weniger feuchter und kühlerer Luft beblasen wird.

Ein Nachteil der Verwendung von wenig feuchter Luft besteht darin, daß eine derartige Luft nur aufwendig konditioniert werden kann. Der technische Aufwand, Kühlluft mit niedriger Feuchtigkeit in größeren Mengen für das Aminoxidverfahren bereitzustellen, ist beträchtlich.

Ferner hat sich gezeigt, daß sich die Kühlluft beim Durchgang durch den Fadenvorhang zunehmend erwärmt und immer feuchter wird, da die frisch extrudierten Fasern, welche die Spinnndüse verlassen, eine Temperatur von mehr als 100°C und einen Wassergehalt von etwa 10% aufweisen und an die Kühlluft Wärme und Feuchtigkeit abgeben. Die Anmelderin hat nun festgestellt, daß diese zunehmende Wasseraufnahme bei sehr dichten Fadenvorhängen dazu führen kann, daß das erforderliche Klima nur mehr mittels technisch aufwendiger Beblasungsvorrichtungen eingestellt werden kann, und daß ohne diese Vorrichtungen die Fadendichte nicht weiter erhöht werden kann.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, diese Nachteile zu beseitigen und ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern der Gattung Lyocell durch Verarbeiten einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid nach dem Trocken/Naß-Spinnverfahren bereitzustellen, wobei ein dichter Fadenvorhang gesponnen werden kann und die Beblasungsluft trotzdem nicht trocken sein muß. Trotz dieser Vorgaben soll das Verfahren mit einer guten Verspinnbarkeit durchgeführt werden können, wobei die Verspinnbarkeit als umso besser angesehen wird, je kleiner der minimal erreichbare Titer (siehe unten) ist.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs definierten Art dadurch erreicht, daß zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die zwischen 0,05 Masse-% und 0,70 Masse-%, insbesondere zwischen 0,10 und 0,55 Masse-%, und bevorzugt zwischen 0,15 und 0,45 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose und/oder ein anderes Polymer mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  (= 500.000) aufweist.

Das Molekulargewicht wird gemäß unten beschriebenem, chromatographischem Verfahren bestimmt. Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung werden Cellulosemoleküle oder andere Polymermoleküle, welche gemäß unten beschriebenem, chromatographischem Verfahren Signale liefern, die einem

Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  entsprechen, als langkettige Moleküle bezeichnet.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die Anwesenheit von langkettigen Cellulosemolekülen und/oder anderen Polymeren in der Spinnlösung im angegebenen Konzentrationsbereich das Spinnverhalten derart verbessert, daß eine Beblasungsluft verwendet werden kann, die nicht trocken zu sein braucht. Dies bedeutet, daß selbst beim Beblasen sehr dichter Fadenvorhänge eine gute Verspinnbarkeit auch in jenen Bereichen des Fadenvorhanges gegeben ist, die, in Beblasungsrichtung gesehen, weiter außen liegen und somit nur mit "gebrauchter", d.h. erheblich erwärmter und feuchter Beblasungsluft zu erreichen sind.

Für die Erfindung ist wesentlich, daß der angegebene Gehalt an langkettigen Cellulosemolekülen in der Spinnlösung unmittelbar vor dem Verspinnen vorhanden ist. Da die Celluloseketten in einer Spinnlösung bekanntermaßen allmählich abgebaut werden, muß daher danach getrachtet werden, den Anteil an langkettigen Molekülen bereits bei der Herstellung der Spinnlösung so hoch anzusetzen, daß der Celluloseabbau in der Zeitspanne von der Herstellung der Spinnlösung bis zu ihrer tatsächlichen Verspinnung nicht so groß ist, daß die erfindungsgemäße Mindestkonzentration von 0,05 Masse-% unterschritten wird. Es hat sich gezeigt, daß sich die Verspinnbarkeit bei Anwendung feuchter Beblasungsluft bzw. bei feuchtem Klima im Luftspalt bedeutend verschlechtert, wenn der Gehalt an langkettigen Molekülen in der Spinnmasse unter 0,05 Masse-% liegt.

Andererseits verschlechtert sich die Verspinnbarkeit aber auch dann beträchtlich, wenn die Konzentration an langkettigen Molekülen über 0,70 Masse-% liegt. Dies gilt für ein Verspinnen mit sowohl feuchter als auch trockener Beblasungsluft.



Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Zellstoffmischungen eingesetzt, welche in der Spinnlösung den angegebenen Gehalt an langkettigen Molekülen aufweisen.

Als tertiäres Aminoxid hat sich N-Methyl-morpholin-N-oxid am besten bewährt.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid, welche Lösung zwischen 0,05 Masse-% und 0,70 Masse-%, insbesondere zwischen 0,10 und 0,55 Masse-%, und bevorzugt zwischen 0,15 und 0,45 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist, zur Herstellung cellulosischer Fasern mit einem Titer von maximal 1 dtex. Derartige Lyocell-Fasern sind neu.

Die Erfindung betrifft auch eine cellulosische Faser der Gattung Lyocell, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Die Erfindung betrifft auch eine cellulosische Faser der Gattung Lyocell, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie einen Titer von maximal 1 dtex aufweist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Faser weist zwischen 0,25 und 7,0 Masse-%, insbesondere zwischen 1,0 und 3,0 Masse-%, bezogen auf die Masse der cellulosischen Faser, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  auf.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Faser ist die Stapelfaser.

Die Erfindung betrifft darüberhinaus noch ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern der Gattung Lyocell durch Verarbeiten einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid nach dem Trocken/Naß-Spinnver-

fahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (1) zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die zwischen 0,05 und 0,70 Masse-%, insbesondere zwischen 0,10 und 0,55 Masse-%, und bevorzugt zwischen 0,15 und 0,45 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist, und
- (2) zum Verspinnen eine Spinndüse verwendet wird, welche mehr als 10.000 Spinnlöcher besitzt, die so angeordnet sind, daß benachbarte Spinnlöcher maximal 3 mm voneinander beabstandet sind, und daß die lineare Dichte der Spinnlöcher mindestens 20 ist.

Der Begriff "lineare Dichte" ist eine von der Anmelderin definierte kritische Größe und gibt die Anzahl der Fasern pro Millimeter Fadenvorhang an, die von der Beblasungsluft durchströmt werden. Die lineare Dichte läßt sich berechnen, indem die Gesamtzahl der Spinnlöcher der Düse durch die sogenannte Anströmfläche (in  $\text{mm}^2$ ) dividiert und mit der Luftspaltlänge (in mm) multipliziert wird. Die "Anströmfläche" ist die im rechten Winkel zur Spinnbadoberfläche befindliche Fläche, welche durch den Luftspalt (in mm) und durch die vom Beblungsgas als erstes erreichte Filamentreihe und der dazugehörigen "Lochreihe" der Spinn Düse und die dadurch gebildete Linie (Gesamtlänge in mm) aufgespannt wird. Zur Verdeutlichung wird auf die beigefügte Fig. 3 verwiesen.

Figur 3 zeigt schematisch eine Rechteckdüse 1 mit Spinnlöchern 2, aus welchen die Filamente 3 extrudiert werden. Die Länge des Luftspaltes ist mit "l" bezeichnet. Die Filamente 3 treten nach Passieren des Luftspaltes in das Fällbad (nicht dargestellt) ein. In der Fig. 3 sind die Filamente nur im Luftspalt ersichtlich gezeichnet.

Die Anströmfläche ist das mathematische Produkt aus der Länge des Luftspaltes "l" und der Breite "b" der ersten Filamentreihe. Die lineare Dichte ist somit durch folgende mathematische Beziehung gegeben:

$$\text{lineare Dichte} = \frac{\text{Spinnlöcher der Düse}}{\text{Anströmfläche mm}^2} \times \text{Luftspalt (mm)}$$

Nachfolgend wird die Erfindung noch näher beschrieben.

# 1. Allgemeine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtsprofils von Zellstoffen

Das Molekulargewichtsprofil eines Zellstoffs kann mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten werden, wobei in einem Diagramm die "Differential Weight Fraction" in [%] als Ordinate gegen das Molekulargewicht [g/mol; logarithmische Auftragung] aufgetragen wird.

Die Größe "Differential Weight Fraction" beschreibt dabei den prozentuellen Häufigkeitsanteil der Molmassenfraction.

Zur Untersuchung mittels GPC wird der Zellstoff in Dimethylacetamid/LiCl gelöst und chromatographiert. Detektiert wird mittels Brechungsindexmessung und sogenannter "MALLS"-(=Multi Angle Laser Light Scattering)-Messung (HPLC-Pumpe: Fa. Kontron; Probesammler: HP 1050, Fa. Hewlett Packard; Laufmittel: 9 g LiCl/L DMAC; RI-Detektor: Type F511, Fa. ERC; Laserwellenlänge: 488 nm; Inkrement dn/dc: 1,36 ml/g; Auswertesoftware; Astra 3d, Version 4.2, Fa. Wyatt; Säulenmaterial: 4 Stück Säulen, 300 mm x 7,5 mm, Füllmaterial: PL Gel 20 µ - Mixed - A, Fa. Polymer-Laboratories; Probenkonzentration: 1 g/l Laufmittel; Injektionsvolumen: 40 µl, Flußrate: 1 ml/min.

Die Meßapparatur wird mittels dem Fachmann geläufigen Maßnahmen kalibriert.

Die Signalauswertung erfolgt nach Zimm, wobei die Zimm-Formel gegebenenfalls in der Auswertesoftware einzustellen ist.

### 1.1. Molekulargewichtsprofil von Zellstoffen

Für den Zellstoff Viscokraft LV (Hersteller: International Paper) ist das Molekulargewichtsprofil in der Figur 1a beispielhaft dargestellt. Das Diagramm von Fig. 1a zeigt, daß dieser Zellstoff zu einem großen Teil aus Molekülen mit einem Molekulargewicht von etwa 100.000 besteht und daß dieser Zellstoff praktisch keine Anteile (etwa 0,2%) mit einem Molekulargewicht von größer als 500.000 besitzt. Eine 15%ige Celluloselösung von ausschließlich diesem Zellstoff (Herstellung siehe unten) in einem wässrigen Aminoxid (=Spinnmasse) entspricht somit nicht derjenigen, die erfindungsgemäß verwendet wird.

Als Vergleich dazu zeigt Fig. 1b das Molekulargewichtsprofil des Zellstoffs Alistaple LD 9.2 (Hersteller: Western Pulp). Bei diesem Zellstoff liegt ein Maximum der Molmassenhäufigkeit bei etwa 200.000, und das Diagramm zeigt ferner, daß dieser Zellstoff einen hohen Anteil (etwa 25%) an Molekülen mit einem Molekulargewicht von größer als 500.000 besitzt. Eine Spinnmasse, die ausschließlich einen derartigen Zellstoff zu 15 Masse-% enthält, besitzt etwa 4% (bezogen auf die Masse der Lösung; Abbau während der Lösungsherstellung nicht berücksichtigt) Cellulosemoleküle mit einem Molekulargewicht von größer als 500.000 und entspricht somit auch nicht derjenigen, die erfindungsgemäß verwendet wird.

Fig. 1c zeigt das Molekulargewichtsprofil einer Zellstoffmischung aus 70% Viscokraft LV und 30% Alistaple LD 9.2. Bei dieser Zellstoffmischung liegt das Maximum bei etwa 100.000, und das Diagramm zeigt ferner, daß diese Zellstoffmischung einen Anteil von etwa 7% an Molekülen mit einem Molekulargewicht von größer als 500.000 besitzt.

Eine Spinnmasse, die zu 15% diese Mischung enthält, würde - bei Nichtberücksichtigung des Abbaus der Moleküle während der Lösungsherstellung - etwa 1% (bezogen auf die Masse der

Lösung) Cellulosemoleküle mit einem Molekulargewicht von größer als 500.000 enthalten. Wie oben bereits erwähnt, unterliegen die Cellulosemoleküle jedoch während der Auflösung im wässrigen Aminoxid einem Abbau, sodaß der Gehalt an langkettigen Molekülen abnimmt und daß eine Spinnmasse, die aus der erwähnten Mischung hergestellt wird, einen bedeutend geringeren Anteil an diesen langkettigen Molekülen aufweist. Dies zeigt Fig. 1d, welche das mittels GPC erstellte Molekulargewichtsprofil des aus der Spinnmasse unmittelbar vor Verspinnen gefällten Zellstoffes darstellt. Diese Spinnmasse stellt die Celluloselösung unmittelbar vor dem Verspinnen dar, enthält nur mehr 0,4 Masse-% langkettige Moleküle und ist somit eine erfindungsgemäß verwendete Celluloselösung.

2. Herstellung der Spinnmasse (spinnbare Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid)

Der zerkleinerte Zellstoff bzw. eine Mischung aus zerkleinerten Zellstoffen wird in wässrigem, 50%igem NMMO suspendiert, in einen Knetter (Type: IKA-Laborknetter HKD-T; Hersteller: IKA-Labortechnik) gegeben und eine Stunde imprägnieren gelassen. Anschließend wird durch Beheizung des Kneters mit einem auf 130°C temperierten Heizmedium und durch Verringerung des Drucks Wasser abgedampft, bis der Zellstoff vollständig in Lösung gegangen ist.

3. Verspinnung der Lösung und Bestimmung der maximalen Abzugsgeschwindigkeit bzw. des minimalen Titors (Verspinnbarkeit)

Als Spinnapparat wird ein in der Kunststoffverarbeitung gebräuchliches Schmelzindexgerät der Firma Davenport verwendet. Dieses Gerät besteht aus einem beheizbaren, temperaturregelbaren Stahlzylinder, in den die Spinnmasse eingefüllt wird. Mittels eines Kolbens, der mit einem Gewicht belastet

wird, wird die Spinnmasse durch die an der Unterseite des Stahlzylinders angebrachte Spinndüse, die ein Loch mit einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  aufweist, extrudiert.

Für die Versuche wird die in den Spinnapparat eingebrachte Spinnmasse (Cellulosegehalt: 15%) durch das Spinnloch extrudiert und über einen Luftspalt mit einer Länge von 3 cm in ein wässeriges Fällbad geführt, umgelenkt, über eine Galette abgezogen, die hinter dem Fällbad vorgesehen ist, und dadurch verstreckt. Der Spinnmasseausstoß durch die Düse beträgt 0,030 g/min. Die Spinntemperatur beträgt 80°C bis 120°C.

Zur Simulation des Spinnverhaltens wird der minimal verspinnbare Titer genommen. Dazu wird die maximale Abzugsgeschwindigkeit (m/min) ermittelt, indem die Abzugsgeschwindigkeit so lange gesteigert wird, bis der Faden reißt. Diese Geschwindigkeit wird notiert und zur Berechnung des Titers nach untenstehender Formel herangezogen. Je höher dieser Wert ist, desto besser ist das Spinnverhalten bzw. die Verspinnbarkeit.

Der Titer, der bei der maximalen Abzugsgeschwindigkeit gegeben ist, wird mit der folgenden allgemeinen Formel berechnet:

$$\text{Titer (dtex)} = \frac{1,21 \times K \times A \times 100}{G \times L}$$

wobei K die Cellulosekonzentration in Masse-% ist, A der Spinnmasseausstoß in g/Minute ist, G die Abzugsgeschwindigkeit in m/Minute ist, und L die Anzahl der Spinnlöcher der Spinndüse ist. Für die nachfolgenden Beispiele ist die Konzentration an Cellulose 15%, ist A = 0,030 g/Minute, und ist L = 1.

#### 4. Beblasung im Luftspalt

Die Beblasung der Filamente im Luftspalt erfolgte über ihre gesamte Länge und im rechten Winkel zu ihnen. Die Feuchtigkeit der Luft wurde mittels einer Thermostatisierungseinrichtung eingestellt.

## 5. Spinnverhalten von Celluloselösungen

### 5.1. Celluloselösungen, welche einen zu geringen Anteil ( $< 0,05$ Masse-%) an langkettigen Molekülen aufweisen

Gemäß der oben beschriebenen Arbeitsweise wurde mit dem Zellstoff Viscokraft LV (Hersteller: International Paper Corp.), dessen Molekulargewichtsprofil in der Fig. 1a dargestellt ist, eine Spinnmasse hergestellt und bei verschiedenen Feuchtigkeiten im Luftspalt versponnen und dabei die maximale Abzugsgeschwindigkeit bzw. der minimal verspinnbare Titer ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

In der Tabelle 1 steht "Temp." für die Temperatur der Spinnmasse in °C, "Feuchte" für die Luftfeuchtigkeit im Luftspalt in g Wasser/kg Luft, und steht "max. Abzugsgeschw." für die maximale Abzugsgeschwindigkeit in m/Minute. Der Titer wurde gemäß obiger Formel errechnet und besitzt die Einheit dtex.

Tabelle 1

Zellstoff	Temp.	Feuchte	max. Abzugsgeschw.	Titer
Viscokraft LV				
"	115	0	176	0,31
"	115	20	99	0,55
"	115	48	63	0,86
"	120	0	170	0,32
"	120	22	83	0,66
"	120	47	52	1,05

Die in der Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die maximale Abzugsgeschwindigkeit und der minimale Titer mit zunehmender Feuchtigkeit im Luftspalt abnimmt bzw. zunimmt. Dies bedeutet, daß sich die Verspinnbarkeit einer Lösung dieses Zellstoffes, der praktisch keine langkettigen Anteile

aufweist, mit zunehmender Feuchtigkeit im Luftspalt verschlechtert.

#### 5.2. Celluloselösungen, welche einen zu hohen Anteil ( $> 0,70$ Masse-%) an langkettigen Molekülen aufweisen

Gemäß der oben beschriebenen Arbeitsweise wurde mit dem Zellstoff Alistaple LD 9.2 (Hersteller: Western Pulp), dessen Molekulargewichtsprofil in der Fig. 1b dargestellt ist, eine Spinnmasse hergestellt und bei verschiedenen Feuchtigkeiten im Luftspalt versponnen und dabei die maximale Abzugsgeschwindigkeit bzw. der minimal verspinnbare Titer ermittelt. Es wurde ein umgekehrtes Ergebnis erhalten: Die Verspinnbarkeit war bei höheren Feuchten im Luftspalt etwas besser als bei niedrigeren Feuchten. Allerdings ist die Verspinnbarkeit von solchen Spinnmassen, wie anhand des minimalen Titers ersichtlich ist, in Summe deutlich schlechter, da bereits ein zu hoher Anteil an hochmolekularen Bestandteilen enthalten ist.

#### 5.3. Spinnverhalten von Celluloselösungen mit verschiedenen Anteilen an langkettigen Molekülen

Gemäß der oben beschriebenen Arbeitsweise wurde eine Spinnmasse mit 15 Masse-% einer Mischung aus 30% Alistaple LD 9.2 und 70% Viscokraft LV hergestellt. Die Zellstoffmischung wies unmittelbar vor dem Verspinnen eine Molekulargewichtsverteilung wie in Fig. 1d auf. Die Spinnmasse wurde bei einer Temperatur von  $120^{\circ}\text{C}$  bei verschiedenen Feuchten im Luftspalt versponnen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben:



Tabelle 2

Zellstoffmischung (Alistaple/Viscokraft)	Feuchte	max. /Abzugsgeschw.	Titer
30/70	30	116	0,47
30/70	50	118	0,46
30/70	70	127	0,43

Deutlich ist in der Tabelle zu erkennen, daß im Unterschied zu einer Spinnmasse mit 15% des Zellstoffes Viscokraft keine Verschlechterung des minimal erreichbaren Titers bei einer Erhöhung der Feuchte im Luftspalt, sondern sogar eine leichte Verbesserung erreichbar ist. Im Vergleich zu einer Spinnmasse mit 15% des Zellstoffes Alistaple lassen sich jedoch deutlich geringere Titer erzielen. Weiters ist auch ersichtlich, daß die Verspinnbarkeit dieser erfindungsgemäßen Spinnmasse vom Klima im Luftspalt relativ unabhängig ist.

Fig. 2 zeigt das Spinnverhalten von Celluloselösungen mit variierenden Anteilen an langkettigen Molekülen, wobei als Ordinate der minimale Titer (dtex) und als Abszisse die Konzentration der jeweiligen Celluloselösung an Cellulosemolekülen mit einem Molekulargewicht von mindestens 500.000 aufgetragen ist. Die Konzentrationen wurden unmittelbar vor dem Verspinnen bestimmt.

Der Anteil an langkettigen Molekülen wurde durch Zumischen von entsprechenden Mengen an Alistaple LD 9.2 zu Viscokraft LV eingestellt. Die Cellulosekonzentration der Lösung betrug in allen Fällen 15 Masse-%.

Das Spinnverhalten wurde für jede Celluloselösung sowohl bei einer Feuchtigkeit im Luftspalt von 30 g H<sub>2</sub>O (Kurve "a") als auch bei 0 g H<sub>2</sub>O (trocken) (Gerade "b") bestimmt.

Der Fig. 2 kann entnommen werden:

- daß ein Zusammenhang zwischen Verspinnbarkeit und Konzentration an langkettigen Molekülen besteht;
- daß bei trockener Luft im Luftspalt (Gerade "b") die Verspinnbarkeit annähernd linear immer besser wird, wenn die Konzentration an langkettigen Molekülen abnimmt;
- daß bei feuchter Luft im Luftspalt (Kurve "a") die Verspinnbarkeit mit abnehmender Konzentration an langkettigen Molekülen zunächst immer besser wird, sich ab einer Konzentration von etwa 0,25 Masse-% jedoch wieder verschlechtert, wobei diese Verschlechterung ab 0,05 Masse-% besonders ausgeprägt ist.

In der Figur 2 ist der erfindungsgemäße Bereich (0,05 bis 0,70 Masse-%) eingezeichnet. In diesem Bereich schwankt der minimale Titer nur zwischen etwa 0,4 dtex und 0,75 dtex, und zwar unabhängig von der Feuchte im Luftspalt. Dies bedeutet, daß die Verspinnbarkeit in diesem Bereich von der Feuchtigkeit im Luftspalt praktisch unabhängig ist und daß sich Spinnmassen mit langkettigen Molekülen im erfindungsgemäß angegebenen Konzentrationsbereich in dichten Fadenvorhängen verspinnen lassen, in welchen die Luftfeuchtigkeit praktisch keinen negativen Einfluß auf die Verspinnbarkeit ausübt, sodaß sich eine aufwendige Klimatisierung und Konditionierung der Beblasungsluft erübrigt.

Mittels umfangreicher Versuche hat die Anmelderin festgestellt, daß auf diese Weise Fadenvorhänge mit hoher linearer Dichte, und zwar einer linearen Dichte von mindestens 20, die mit normaler Luft beblasen werden, spinnen lassen.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern der Gattung Lyocell durch Verarbeiten einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid nach dem Trocken/Naß-Spinnverfahren,

dadurch gekennzeichnet,

daß zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die zwischen 0,05 Masse-% und 0,70 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose und/oder ein anderes Polymer mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die zwischen 0,10 und 0,55 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die zwischen 0,15 und 0,45 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.

5. Verwendung einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid, welche Lösung zwischen

0,05 und 0,70 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist, zur Herstellung cellulosischer Fasern mit einem Titer von maximal 1 dtex.

6. Cellulosische Faser der Gattung Lyocell, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Titer von maximal 1 dtex aufweist.
7. Cellulosische Faser der Gattung Lyocell, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
8. Cellulosische Faser nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 0,25 und 7,0 Masse-%, insbesondere zwischen 1,0 und 3,0 Masse-%, bezogen auf die Masse der cellulosischen Faser, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist.
9. Cellulosische Faser nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stapelfaser vorliegt.
10. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern der Gattung Lyocell durch Verarbeiten einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid nach dem Trocken/Naß-Spinnverfahren,

dadurch gekennzeichnet, daß

- (1) zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die zwischen 0,05 und 0,70 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist, und

- 

## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern der Gattung Lyocell durch Verarbeiten einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid nach dem Trocken/Nass-Spinnverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die zwischen 0,05 und 0,70 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  aufweist. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Verwendung einer Spinndüse, welche mehr als 10.000 Spinnlöcher besitzt, die so angeordnet sind, daß benachbarte Spinnlöcher maximal 3 mm voneinander beabstandet sind, und daß die lineare Dichte der Spinnlöcher mindestens 20 ist.

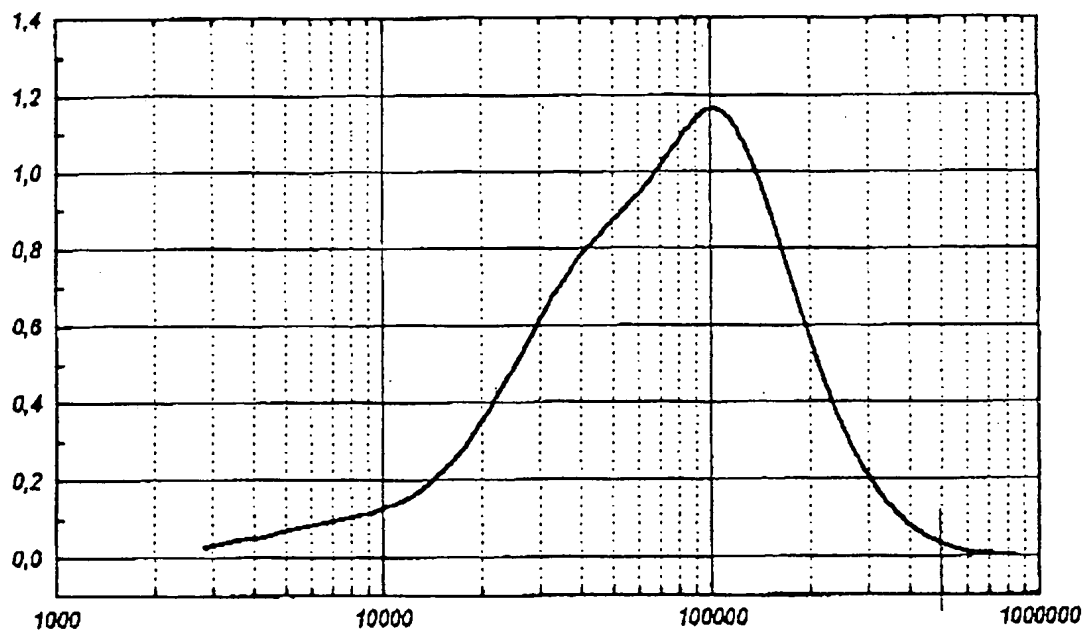


Fig. 1a

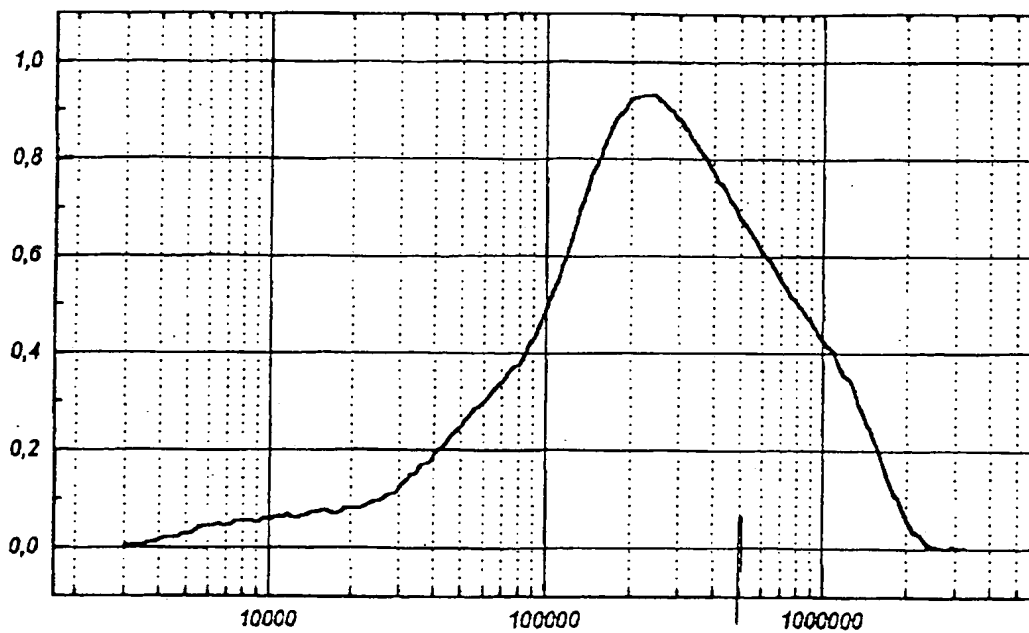


Fig. 1b

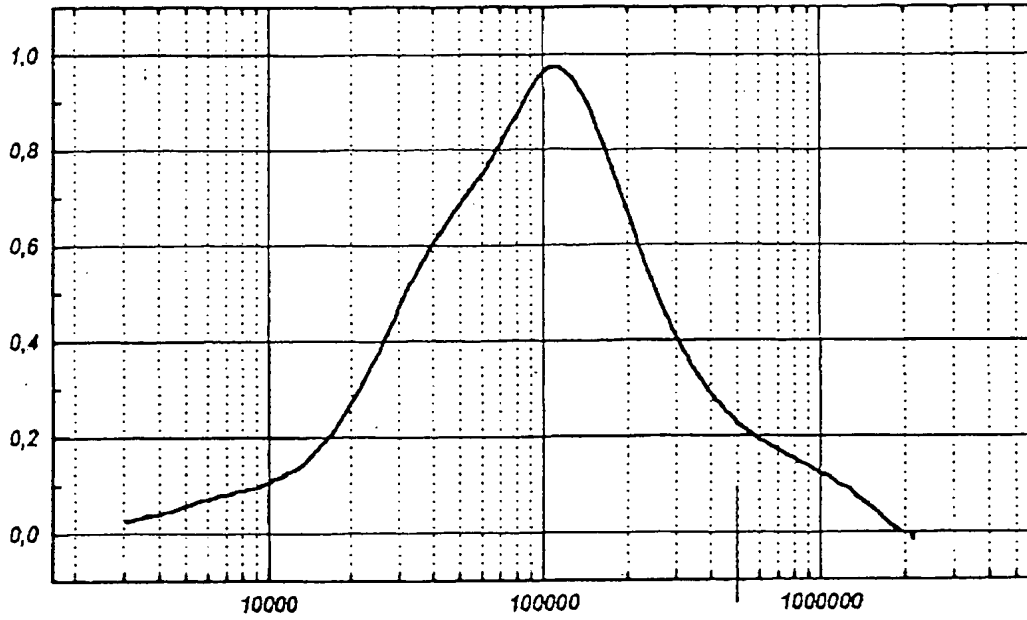


Fig. 1c

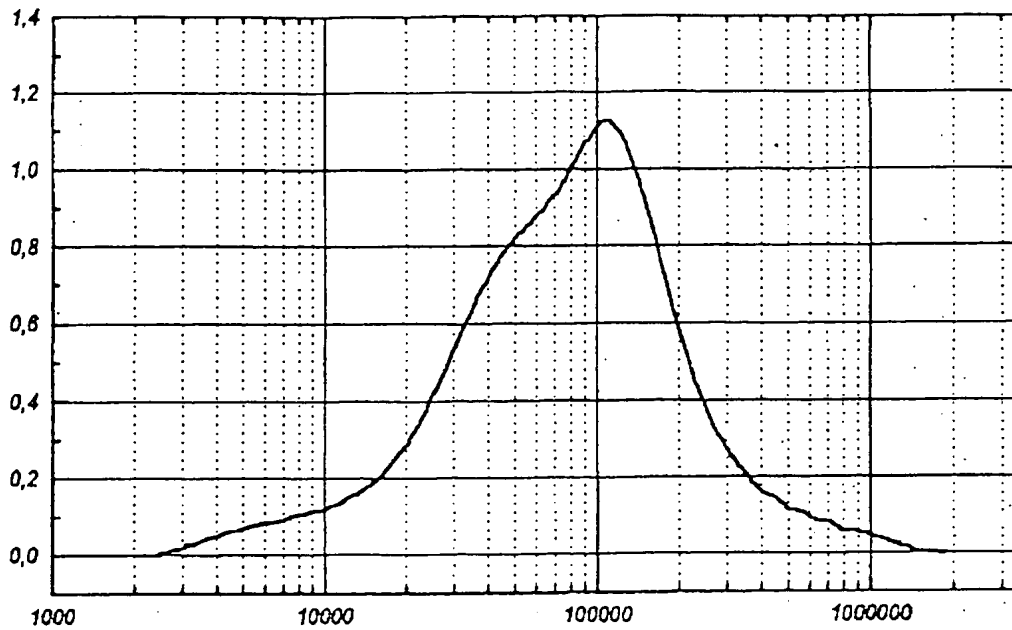


Fig. 1d



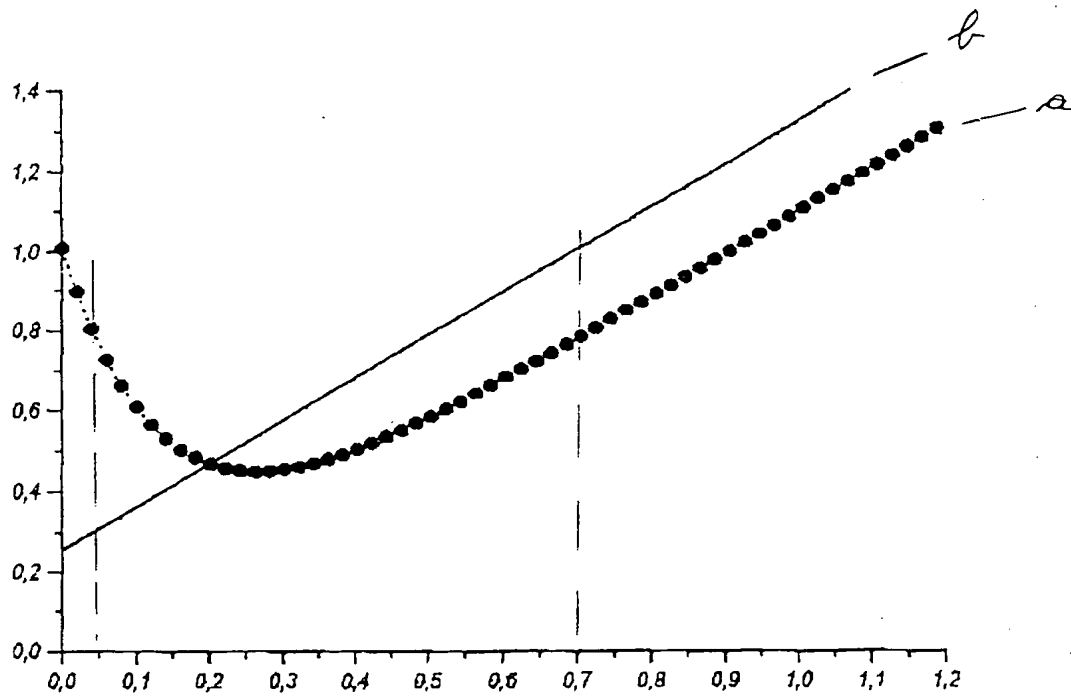


Fig. 2

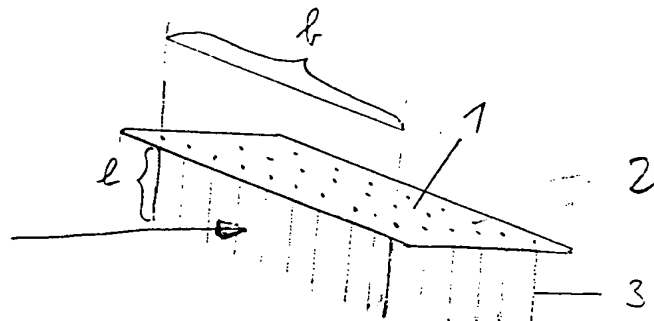


Fig. 3